



**Eur päisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

PHNL 0000 44 UN

JC974 U.S. PTO

09/759179



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00200398.6

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 17/11/00
LA HAYE, LE

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der B scheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.: 00200398.6
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 07/02/00
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Koninklijke Philips Electronics N.V.
5621 BA Eindhoven
NETHERLANDS

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
NO TITLE

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

See for original title page 1 of the description.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Stempel voor gebruik in een lithografisch proces, werkwijze voor het vervaardigen van een
stempel en werkwijze voor het vervaardigen van een gepatroneerde laag op een substraat.

(46)

De uitvinding heeft betrekking op een stempel voor gebruik in een lithografisch proces, welke stempel een stempellichaam met een afdrukvlak bevat, welk stempellichaam een eerste holte met een opening in het afdrukvlak bevat.

5 De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een stempel voor gebruik in een lithografisch proces, welke stempel een stempellichaam met een oppervlak bevat, dat zich gedeeltelijk in het afdrukvlak bevindt.

De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een gepatroneerde laag van een eerste materiaal op een oppervlak van een substraat met behulp van een stempel voorzien van een stempellichaam en een afdrukvlak, welk
10 stempellichaam een eerste holte bevat met een opening in het afdrukvlak, waarin het afdrukvlak van de stempel op het oppervlak van het substraat geplaatst wordt, terwijl zich aan het afdrukvlak het eerste materiaal bevindt, waardoor het oppervlak van het substraat voorzien wordt van de gepatroneerde laag.

De uitvinding heeft voorts betrekking op een geïntegreerde schakeling
15 voorzien van een eerste gepatroneerde laag.

Een dergelijk stempel is bekend uit G.M. Whitesides en Y. Xia, in *Angew. Chem. Int. Ed.* 37(1998), 500-575. De eerste, balkvormige holte wordt begrensd door
20 een bodem en door wanden grenzend aan het afdrukvlak, waarnaar tevens verwezen wordt als zijwanden. De eerste holte heeft een diepte, die gelijk is aan de afstand tussen de bodem en het afdrukvlak. De eerste holte heeft in het vlak van de opening een breedte en loodrecht daarop een lengte, waarbij de breedte kleiner of gelijk aan de lengte is. De bekende stempel wordt gebruikt in lithografische processen, die in de afgelopen jaren in de belangstelling zijn
25 gekomen als alternatief voor fotolithografie. Dergelijke processen worden gegroepeerd onder de naam 'Soft Lithography'. Een eerste voorbeeld is microcontactprinting, waarin eerst het eerste materiaal wordt aangebracht aan het afdrukvlak van de stempel en de stempel vervolgens met het afdrukvlak op het substraat geplaatst wordt. Een tweede voorbeeld is

micromoulding, waarin de genoemde stappen in het lithografisch proces in omgekeerde volgorde uitgevoerd worden.

Zoals ook op pagina 556 in het genoemde artikel is vermeld, heeft de bekende stempel als nadeel, dat de verhouding van de breedte en de diepte van de eerste holte
5 begrensd is. Deze verhouding, waarnaar verder verwezen wordt als de aspect ratio, is zowel naar onder als naar boven begrensd en met name tussen 0.2 en 2. Als de ratio groot is, is de diepte van de eerste holte gering. Door doorbuiging van de relatief grote bodem komt een gedeelte van de bodem in het afdrukvlak terecht en treedt verstoring van het afdrukvlak op.

Een eerste maatregel om doorbuiging te voorkomen is het aanbrengen van
10 "nonfunctional posts" in de holte. Dergelijke "posts" zijn uitsteeksels met elk een oppervlak in het afdrukvlak. Wanneer van met de stempel een afdruk gemaakt wordt van het stempeloppervlak, bevat de afdruk tevens het patroon van de "posts", die in de afdruk additioneel en zonder functie zijn. Door het aanbrengen van de "posts" wordt de eerste holte opgesplitst in een aantal, ten dele aan elkaar grenzende holten met elk een kleinere aspect
15 ratio dan de eerste holte.

Deze maatregel brengt echter andere nadelen met zich mee: zo moet het masker dat in de vervaardiging van het stempel gebruikt wordt, aangepast worden ten opzichte van een standaard lithografisch masker. Verder neemt door het gebruik van een stempel met dergelijke uitsteeksels bijvoorbeeld bij de vervaardiging van een gepatroneerde,
20 elektrisch geleidende laag de kans op kortsluiting en op het ontstaan van parasitaire condensatoren in de gepatroneerde laag toe.

Een tweede maatregel om doorbuiging van de bodem van de eerste holte te voorkomen is het vergroten van de diepte van de eerste holte. Met toenemende diepte en afnemende aspect ratio neemt de kans toe, dat de zijwanden van de eerste holte gaan afbuigen
25 en het patroon niet adequaat wordt overgebracht. Dit nadeel komt met name dan tot uiting, wanneer zich op kleine afstand van de eerste holte een tweede holte bevindt. Het tussenliggende gedeelte van het stempellichaam kan dan beschouwd worden als een uitsteeksel, waarvan de breedte klein is in verhouding tot de diepte, en dat om die reden weinig stabiel is.

30
Het is een eerste doel van de uitvinding een stempel van de in de aanhef beschreven soort te verschaffen, welke stempel een afdrukvlak bevat dat relatief ongevoelig

is voor verstoring door de aanwezigheid van een eerste holte met een kleine of een grote aspect ratio.

Het is een tweede doel van de uitvinding een werkwijze voor het vervaardigen van een stempel van de in de aanhef beschreven soort te verschaffen, waarmee een stempel
5 volgens de uitvinding vervaardigd kan worden.

Het is een derde doel van de uitvinding een werkwijze voor het aanbrengen van een gepatroneerde laag van de in de aanhef beschreven soort te verschaffen, waarin de laag op nauwkeurige wijze gepatroneerd wordt.

Het is een vierde doel van de uitvinding een geïntegreerde schakeling van de
10 in de aanhef beschreven soort te verschaffen met een eerste gepatroneerde laag die volgens de uitvinding vervaardigd is.

Het eerste doel is volgens de uitvinding daardoor bereikt dat:
de eerste holte zich met toenemende afstand tot het afdrukvlak vernauwt en
de doorsneden van de eerste holte parallel aan het afdrukvlak bij loodrechte
15 projectie op het afdrukvlak binnen de opening liggen.

In de stempel volgens de uitvinding neemt de doorsnede van de eerste holte af met een toenemende afstand tot het afdrukvlak. In een uitvoeringsvorm heeft de holte vlakke zijwanden, waarvan ten minste een aantal een hoek kleiner dan negentig graden met het afdrukvlak maken. Bij voorkeur maakt elk van de aangrenzende wanden van de holte een
20 hoek kleiner dan negentig graden met het afdrukvlak. De genoemde hoek is de hoek tussen een eerste vector n_1 die loodrecht staat op het afdrukvlak en van de stempel afwijkt en een tweede vector n_2 , die loodrecht op een aan het afdrukvlak grenzende wand van de holte staat en eveneens van de stempel afwijkt. Bij voorkeur is de hoek groter dan 10 graden en kleiner dan 80 graden. Meer speciaal is de hoek groter dan 40 graden en kleiner dan 60 graden. In de
25 stempel volgens de uitvinding is de bodem van de eerste holte bij gelijke opening kleiner dan in de bekende stempel. De doorbuiging van de bodem is dus effectief bestreden, zonder dat "non-functional posts" zijn opgenomen in de stempel. Ook de problemen met de stabiliteit bij kleine aspect ratio's zijn in de stempel volgens de uitvinding althans nagenoeg afwezig. Met de versmalling van de eerste holte met toenemende afstand tot het afdrukvlak gaat gepaard,
30 dat de aangrenzende gedeelten van het stempellichaam met toenemende afstand tot het afdrukvlak breder worden en daarmee gestabiliseerd. Een voordeel is verder dat het afdrukvlak minder gevoelig is voor afwijkingen bij het uitoefenen van kracht op de stempel: doordat de hoek kleiner dan negentig graden is, is het krachtmoment dat op de aangrenzende gedeelten van het stempellichaam wordt uitgeoefend kleiner. Daarmee is de kans op

verschuivingen in de positie van een zijwand - en dus in veranderingen van de grootte van een opening - verkleind.

De bodem van de eerste holte van de stempel volgens de uitvinding kan onder meer een rechthoekige en een veelhoekige vorm hebben. Het heeft echter de voorkeur dat de bodem in wezen de vorm heeft van een lijn of van een punt. Doorbuiging van de bodem kan dan immers niet optreden. In een vlak dat loodrecht op het afdrukvlak staat, ziet de holte eruit als een V-vormige groef in het afdrukvlak en heeft de holte een driehoekige vorm. De holte als geheel heeft daarbij bijvoorbeeld de vorm van een kegel, van een pyramide of van een onregelmatig veelvlak. De vorm van de holte is afhankelijk van het patroon van het afdrukvlak van de stempel.

Bij voorkeur is een doorsnede van de eerste holte, die zich op een afstand tot het afdrukvlak substantieel groter dan nihil bevindt, althans nagenoeg gelijkvormig met de doorsnede in het afdrukvlak. De hoek die een zijwand met het afdrukvlak maakt, is dus voor elke zijwand op elke plek van de zijwand in wezen gelijk. In het afdrukvlak is geen anisotropie: in een eerste richting is de stabilisatie van openingen eender als in een tweede richting. Het afdrukvlak kan dus een patroon hebben, waarin lijnen en holten gekromd zijn of hoeken bevatten en toch op alle punten stabiel zijn en dezelfde dimensies kunnen hebben. Een dergelijk patroon is bijvoorbeeld gewenst in een gepatroneerde laag van een geïntegreerde schakeling.

In het algemeen is in de stempel behalve de eerste holte een tweede holte aanwezig, die een opening heeft in het afdrukvlak, zich met toenemende afstand tot het afdrukvlak vernauwt en doorsneden heeft parallel aan het afdrukvlak, die bij loodrechte projectie op het afdrukvlak binnen de opening van de holte liggen. Wanneer de holten naburig zijn, kan een tussenliggend gedeelte van het stempellichaam beschouwd worden als een eerste uitsteeksel. Van dit uitsteeksel neemt de oppervlakte van een doorsnede parallel aan het afdrukvlak af met afnemende afstand tot het afdrukvlak. Het eerste uitsteeksel is zo gestabiliseerd. De kans op afbuiging van het uitsteeksel is afgenomen. Een op deze wijze gestabiliseerd uitsteeksel kan bovendien een zeer klein oppervlak in het afdrukvlak hebben. De grootte van dit oppervlak wordt bepaald door de afstand tussen de opening van de eerste holte en de opening van de tweede holte. Het is gunstig wanneer deze afstand kleiner is dan 1 micron. Het is uitermate gunstig, wanneer deze afstand kleiner is dan 0,5 micron. Deze afstand bepaalt namelijk de kleinste dimensie in de gepatroneerde laag. Met name binnen geïntegreerde schakelingen zijn kleine en alsmaar kleinere dimensies gewenst, zoals algemeen bekend.

In een verdere uitvoeringsvorm van de stempel volgens de uitvinding is behalve de eerste holte een derde holte aanwezig, die een opening heeft in het afdrukvlak, doorsneden heeft parallel aan het afdrukvlak en zich met toenemende afstand tot het afdrukvlak vernauwt. Verder ligt een projectie van een doorsnede op het afdrukvlak binnen de opening van de holte. Deze opening heeft een lengte en een breedte, die loodrecht op elkaar staan en waarbij de lengte groter of gelijk is aan de breedte. Als de opening de vorm van een rechthoek heeft, zijn de lengte en breedte parallel aan de zijwanden van de holte. In het algemeen heeft de opening in een eerste richting parallel aan het afdrukvlak een grootte. Bij voorkeur, met name als de lengte veel groter is dan de breedte, wordt als grootte van de opening de breedte gekozen.

In de uitvoeringsvorm heeft de opening van de derde holte in een eerste richting parallel aan het afdrukvlak een grootte die groter is dan de grootte van de eerste opening in diezelfde richting. Een gevolg hiervan is dat de diepte van de derde holte groter of gelijk aan de diepte van de eerste holte is. Bij voorkeur is de diepte van de derde holte groter dan de diepte van de eerste holte, want dan heeft de bodem van de derde holte een kleinere oppervlakte dan in het geval dat de genoemde diepten gelijk zijn.

Deze uitvoeringsvorm van de stempel volgens de uitvinding maakt het mogelijk om met hetzelfde stempel patronen met details van een uiteenlopend formaat te printen. Bij voorkeur is de verhouding van de grootte van de opening van de derde holte in een eerste richting en van de opening van de eerste holte in die richting ten minste vijf. Meer speciaal is deze verhouding ten minste twintig. In het bijzonder is deze verhouding ten minste vijftig, waarbij veel grotere verhoudingen volgens de uitvinder niet uitgesloten zijn.

De mogelijkheid van grote verhoudingen tussen de grootten van de openingen van de holten is een groot voordeel, aangezien er bij de vervaardiging van een geïntegreerde schakeling patronen van een uiteenlopend formaat en in een willekeurige vorm aangebracht moeten kunnen worden. Bij het printen van een laag of een etslaag voor een geïntegreerde schakeling kunnen zo lijnen met een doorsnede van 0,1 micron en vlakken met een doorsnede van 5 micron aangebracht worden. Zo kunnen in een laag bijvoorbeeld actieve en passieve elementen geïntegreerd geprint worden. De lijn is bijvoorbeeld een interconnectlijn, terwijl het vlak is een elektrode van een condensator is.

Het kan zijn, dat er in de stempel volgens de uitvinding behalve een eerste, een tweede of een derde holte verscheidene additionele holten aanwezig zijn. Het kan zijn, dat een holte doorloopt van een eerste rand naar een tweede rand van het afdrukvlak.

Het stempellichaam is bij voorkeur vervaardigd van een elastisch materiaal.

Een dergelijk materiaal heeft bij voorkeur een Young's modulus tussen 10^3 en 10^6 , in het bijzonder tussen $0,25 \cdot 10^5$ en $5 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Voorbeelden van dergelijke materialen zijn onder meer poly(dimethylsiloxaan), welk materiaal tevens bekend is als PDMS, poly(butadieen),
5 poly(acrylamide), poly(butylstyreen) en copolymeren van deze materialen. Het is wenselijk om de eigenschappen van de elastische laag te optimaliseren, om de gewenste hoeveelheid flexibiliteit te controleren. Het stempellichaam kan anderszins een materiaal bevatten, dat een hoge Young's modulus heeft, bij voorkeur groter dan 10^6 N/m^2 . In deze uitvoeringsvorm is het gunstig om in het stempel een laag van een elastisch materiaal op te nemen.

10 De stempel volgens de uitvinding kan gebruikt worden in een lithografisch proces, in het bijzonder in een submicron lithografisch proces, waarbij patronen van uiteenlopende vorm betrouwbaar en nauwkeurig aangebracht worden op een substraat. Voorbeelden van lithografische processen waarin de stempel volgens de uitvinding gebruikt kan worden, zijn onder meer microcontactprinting, micromolding, microtransfer molding,
15 replica molding en solvent-assisted micromolding. De stempel volgens de uitvinding kan verder gebruikt worden in een lithografisch proces, waarin met licht door de stempel heen geschoten wordt. Dergelijke lithografische processen zijn op zich bekend.

Het tweede doel van de uitvinding is gerealiseerd met een werkwijze van de in de aanhef genoemde soort, omvattende de stappen van:

20 het anisotroop etsen van een oppervlak van een matrijs tot een gepatroneerd matrijsoppervlak, waarbij in de matrijs een eerste holte ontstaat met een opening in het oorspronkelijke oppervlak, welke eerste holte zich met toenemende afstand tot het oorspronkelijke oppervlak vernauwt en doorsneden parallel aan het oorspronkelijke oppervlak heeft, die bij loodrechte projectie op het oorspronkelijke oppervlak binnen de
25 opening liggen, en

het maken van een afgietsel (Eng: to replicate) van het gepatroneerde matrijsoppervlak in een eerste lichaam met een gepatroneerd oppervlak.

De eerste holte heeft ten minste een eerste zijwand, die een hoek ongelijk aan negentig graden maakt met het matrijsoppervlak. Bij voorkeur is de hoek groter dan 10
30 graden en kleiner dan 80 graden. Meer speciaal is de hoek groter dan 40 graden en kleiner dan 60 graden. Deze hoek is gedefinieerd als de hoek tussen een eerste vector n_1 , die loodrecht staat op het afdruckvlak en van de stempel afwijkt en een tweede vector n_2 , die loodrecht op een aan het afdruckvlak grenzende wand van de holte staat en eveneens van de

stempel afwijkt. Bij voorkeur bevat de matrijs na het patroneren behalve de eerste holte verscheidene additionele holten.

Bij voorkeur wordt bevat de matrijs in hoofdzaak silicium en wordt als het eerste, te etsen vlak het (100)-vlak gebruikt, welke verkrijgbaar is als een siliciumwafer.

- 5 Voor het etsen wordt bijvoorbeeld direct op het oppervlak een etsmasker aangebracht. Dit etsen kan op nat chemische wijze geschieden. Eveneens is de techniek van droog etsen, onder meer met het gebruik van een plasma - toepasbaar. Vervolgens wordt eventueel het etsmasker verwijderd.

- 10 Door het etsen worden preferentieel de kristallografische vlakken in de (111), (1(-1)1), (1(-1)(-1) en (11(-1)) richtingen blootgelegd. Deze vlakken, verder aangeduid als de (111)-vlakken, maken allemaal een hoek van ongeveer 55° met het (100)-vlak. Het resultaat is dat de gevormde holten doorsneden parallel aan het oorspronkelijke oppervlak hebben, die althans nagenoeg gelijkvormig zijn met de opening in het oorspronkelijke oppervlak. Indien het etsen niet actief beëindigd wordt, eindigt het vanzelf. Dit zelfstandige einde treedt op,
- 15 wanneer het oppervlak van de bodem van een holte gereduceerd is tot een lijn of een punt. Na het etsen kan het etsmasker verwijderd worden. Het resultaat is dat het oppervlak van de matrijs gepatroneerd is. Het matrijsoppervlak, dat voorafgaand aan het etsen vlak was, is een oppervlak geworden, dat variaties in drie dimensies bevat. Dit gepatroneerde matrijsoppervlak wordt vervolgens gerepliceerd in een eerste lichaam.

- 20 Het is een voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding dat deze nauwkeurig is en stabiele stempels oplevert. De werkwijze is bovendien, in vergelijking met het aanbrengen van holten met behulp van laser ablatie, weinig arbeidsintensief.

- 25 Het eerste lichaam kan het stempellichaam zijn, wanneer de holten een gelijke diepte hebben. Het oppervlak van dit lichaam is namelijk het negatief van het gepatroneerde matrijsoppervlak. Het gedeelte van het matrijsoppervlak dat de bodems van de holten vormde, bevindt zich in het eerste lichaam in het afdrukvlak. De holten in de matrijs worden gerepliceerd als uitsteeksels op de bodems van de holten in het stempellichaam. Het afdrukvlak van de gevormde stempel omvat de oppervlakken van de uitsteeksels. Deze oppervlakken hebben elk een zekere grootte, doordat het etsproces gestopt is op een gewenste
- 30 diepte.

De uitvoeringsvorm heeft onder meer het voordeel, dat er uitgaande van één lithografisch masker verschillende matrijzen vervaardigd kunnen worden, door telkens tot een andere diepte anisotroop te etsen. Het is een bijkomend voordeel, dat naarmate de geëtsde diepte toeneemt, het oppervlak van de uitsteeksels afneemt. De stabiliteit van de uitsteeksels

is daarbij door de vorm van de uitsteeksels, waarvan de grootte naar het afdrukvlak toe afneemt, verzekerd. Deze uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding biedt daarom de mogelijkheid om een stempel met een afdrukvlak voorzien van details met een grootte van minder dan 100 nm te vervaardigen.

5 In een andere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt van het gepatroneerde oppervlak van het eerste lichaam een afgietsel gemaakt wordt in een tweede lichaam met een gepatroneerd oppervlak. Het eerste lichaam is in deze uitvoeringsvorm een intermediair afgietsel. Het oppervlak van het matrijsoppervlak kan niet direct naar het oppervlak van het stempellichaam gerepliceerd worden, wanneer beide
10 oppervlakken positieve kopieën van elkaar zijn. Een eerste voordeel dat ze positieve kopieën zijn, is echter dat de eenvoudige techniek van het anisotroop etsen toegepast kan worden om stempellichamen te vervaardigen voorzien van holten die verschillen van diepte. Het is verder een voordeel van het gebruik van een intermediair afgietsel, dat de matrijs niet vaak gebruikt hoeft te worden en dus nauwelijks aan slijtage onderhevig is.

15 Voor het verwijderen van het eerste lichaam van de matrijs en voor het verwijderen van het tweede van het eerste lichaam, heeft het de voorkeur om een lossingsbevorderende stof aan te brengen op het oppervlak van de matrijs respectievelijk het eerste lichaam. De lossingsbevorderende stof is bijvoorbeeld een fluorsilaan. Het heeft de voorkeur, dat de lossingsbevorderende stof met behulp van vacuümdepositie wordt
20 neergeslagen.

Voor het aanbrengen van materiaal op de matrijs of op het eerste lichaam kan een coatingtechniek gebruikt worden. Voorbeelden van coatingtechnieken zijn spin- en webcoating. Een eerste voordeel van is dat een groot oppervlak bedekt kan worden. Het is zodoende mogelijk om in één keer een groot aantal stempels te vervaardigen. Een tweede
25 voordeel is, dat een tweede vlak, dat van het afdrukvlak afgekeerd is, goed geplanariseerd is. Het is daardoor mogelijk om dit tweede vlak, dat normaliter substantieel parallel is aan het afdrukvlak, te bevestigen op een versteviging van een willekeurige vorm, zoals een cilindervormig versteviging. Na het aanbrengen wordt het materiaal uitgehard, waarna het afgietsel van de matrijs of het eerste lichaam verwijderd wordt.

30 Het kan anderszins zijn, dat een spuitgiettechniek gebruikt wordt voor het aanbrengen van materiaal op de matrijs of op het eerste lichaam. Een voordeel van deze techniek is onder meer dat het vlak, dat van het afdrukvlak afgekeerd is, gehecht kan worden aan een versteviging van een willekeurige vorm, zoals bijvoorbeeld een metalen band. Een

dergelijke metalen band met daarop het stempellichaam kan bijvoorbeeld gespannen worden om een cylindervormige rol.

Het derde doel van de uitvinding is gerealiseerd met een werkwijze voor het vervaardigen van een gepatroneerde laag van de in de aanhef beschreven soort, doordat een stempel volgens conclusie 1 wordt toegepast. Dit levert een grotere nauwkeurigheid op. Nauwkeurigheid van een resultaat vereist immers dat in alle stappen die leiden tot het resultaat weinig tot geen afwijkingen optreden. Deze werkwijze volgens de uitvinding is in ten minste drie stappen minder gevoelig voor afwijkingen. Allereerst is het stempellichaam robuuster. Doorbuiging van de bodem van een holte of afbuiging van een uitsteeksel is in de stempel volgens conclusie 1 effectief bestreden. Vervolgens is de oppervlakte van het matrijsoppervlak verminderd, waarmee de kans op afwijkingen bij de replicatie van het matrijsoppervlak naar het oppervlak van het stempellichaam verminderd is. Bovendien is de werkwijze volgens de uitvinding minder gevoelig voor variaties bij het uitoefenen van kracht bij het overbrengen van een eerste materiaal van het afdrukvlak naar het substraat. Deze gevoeligheid betreft met name het in contact brengen van het afdrukvlak van de stempel met het substraatoppervlak, waarbij een kracht wordt uitgeoefend. De werkwijze volgens de uitvinding blijkt experimenteel weinig gevoelig voor variaties in de aangebrachte kracht, zowel wat betreft de grootte van de kracht als wat betreft de spreiding van de grootte van de kracht over het contactvlak tussen de stempel en het substraat.

Een eerste voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding, is dat de grotere nauwkeurigheid waarmee een gepatroneerde laag op een substraat aangebracht wordt, leidt tot een hogere opbrengst. Er zijn immers minder lagen, die afgekeurd moeten worden vanwege een fout of vanwege afwijkingen die de toleranties te buiten gaan. Een tweede voordeel is dat het patroon van de gepatroneerde laag details op submicron schaal kan bevatten. Een derde voordeel is dat het patroon details van uiteenlopende grootten kan bevatten.

Met name voor de vervaardiging van gepatroneerde lagen binnen geïntegreerde schakelingen zijn deze voordelen van belang. De grotere opbrengst is belangrijk, omdat voor een geïntegreerde schakeling een groot aantal gepatroneerde lagen moet worden aangebracht. De details op submicron schaal zijn voor een geïntegreerde schakeling van belang, omdat de snelheid van de schakeling mede bepaald wordt door de grootte van de details, die een kanaal in een transistor definiëren. De uiteenlopende grootten van de details binnen één patroon zijn van belang, aangezien geïntegreerde schakelingen veelal gepatroneerde lagen met ingewikkelde details bevatten, welke details uiteenlopende

functies hebben. Het vierde doel van de uitvinding is gerealiseerd met een geïntegreerde schakeling van de in de aanhef genoemde soort, doordat de eerste gepatroneerde laag vervaardigd is volgens de werkwijze van conclusie 8.

Het eerste materiaal dat aangebracht wordt aan het afdrukvlak van de stempel, hetzij op het oppervlak, hetzij in de holten, is meestal een oplossing of suspensie van een gewenste verbinding in een oplosmiddel of een dispergeermiddel. Een alcohol zoals ethanol is een vaak toegepast oplosmiddel. Het patroon dat met de stempel op het substraat aangebracht wordt, kan een laagdikte van enkele nanometers hebben. Een voorbeeld van een laag met een dergelijke laagdikte is een laag van een lineair thiol, dat op een daartoe geëigend substraat, zoals een substraat aan het oppervlak een laag in hoofdzaak goud bevattend, als een self-assembled monolayer aanwezig is. Grotere laagdikten zijn echter allerminst uitgesloten.

Als het eerste materiaal kan een grote verscheidenheid aan – anorganische, organische en polymere - materialen toegepast worden. De voorwaarde is daarbij wel dat het dispergeer- of oplosmiddel, waarin het eerste materiaal zich tijdens het aanbrengen aan het afdrukvlak bevindt, het materiaal van het stempellichaam niet doet zwellen. Voorbeelden van eerste materialen zijn onder meer coatings in lampen, elektrisch isolerende, halfgeleidende en geleidende materiaal in passieve componenten, netwerken van passieve componenten en halfgeleiderinrichtingen en maskers voor het patroneren van het substraat met optische, chemische of elektromagnetische middelen.

Het is gunstig, wanneer het eerste materiaal een elektrisch geleidend of halfgeleidend, organisch materiaal is. De geleiding van dergelijke materialen kan verhoogd worden door toepassing van doteringen. Met de werkwijze voor het vervaardigen van een gepatroneerde laag volgens de uitvinding kunnen gedoteerde, elektrisch geleidende, organische materialen en niet-gedoteerde, elektrisch halfgeleidende organische materialen op eenvoudige wijze gepatroneerd op een substraat aangebracht worden. Voorbeelden van dergelijke organische materialen zijn onder meer pentaceen, polythienyleen-vinyleen, polyfuranyleen-vinyleen, polyphenyleen-vinyleen, polythiofeen, polyaniline, polypyrrol, polyacetyleen en gesubstitueerde varianten van deze materialen. Substituenten zijn onder meer alkoxy-, alkyl- en alkyleendioxygroepen met bij voorkeur 1 tot 10 koolstofatomen.

In een andere uitvoeringsvorm neemt het eerste materiaal deel in een reactie, die aan het oppervlak van het substraat plaatsvindt. Met de term reactie wordt hier verwezen naar chemische reacties, ets- of oplossingsreacties en oppervlaktemodificaties door fysische processen zoals diffusie. Het eerste materiaal kan zich daarbij bevinden aan het afdrukvlak,

maar ook in de holten. De stabilisatie van uitsteeksels aan het afdrukvlak van de stempel is voor een deze uitvoeringsvorm erg voordelig: de uitsteeksels zijn goed bestand tegen de relatief grote krachten die uitgeoefend worden door de vloeistof in de holten.

5

Deze en andere aspecten van de stempel en de werkwijzen volgens de uitvinding worden nader toegelicht aan de hand van tekeningen en uitvoeringsvoorbeelden. Daarin is:

Fig. 1 een schematisch zijaanzicht van een eerste voorbeeld van de stempel;

10

Fig. 2 een schematische weergave van een eerste voorbeeld van een aantal stappen van de werkwijze voor het vervaardigen van een stempel;

Fig. 3 een schematische weergave van een tweede voorbeeld van een aantal stappen van de werkwijze voor het vervaardigen van een stempel en

Fig. 4 een weergave van een bovenaanzicht van een patroon dat in de werkwijze voor het vervaardigen van een gepatroneerde laag vervaardigd kan worden.

15

In Figuur 1 is een doorsnede van een eerste stempel 10 volgens de uitvinding loodrecht op een afdrukvlak 3 getoond. De eerste stempel 10 bevat een ondersteunende structuur 1 en een stempellichaam 5, dat is voorzien van een oppervlak 4, waarvan een deel
20 zich bevindt in het afdrukvlak 3. In het stempellichaam 5 zijn een eerste holte 11, een tweede holte 12, en een derde holte 13 aangebracht, die in het afdrukvlak 3 terugkomen als openingen 15, 16, 17. Tussen de eerste en de tweede holte 11, 12 bevindt zich een eerste uitsteeksel 14, met in het afdrukvlak 3 een oppervlak 19. Dit uitsteeksel 14 is gestabiliseerd
25 doordat het met toenemende afstand tot het afdrukvlak 3 breder wordt. De eerste opening 15 en de derde opening 17 in het afdrukvlak verschillen van formaat. In de derde opening 17 treedt echter geen doorbuiging op, aangezien de bodem 18 van de holte 13 een klein oppervlak heeft.

In Figuur 2 wordt een eerste werkwijze volgens de uitvinding voor het
30 vervaardigen van de eerste stempel 10 in zeven stappen weergegeven. Figuur 2a toont het resultaat van de eerste stap, waarin een etsmasker 26 is aangebracht op een oppervlak 27 van een laag 25. Vervolgens wordt geëtsd, waardoor holten 21, 22 en 23 en een uitsteeksel 24 ontstaan. Deze zijn weergegeven in Figuur 2b. Holte 21 heeft een opening 41 in het oorspronkelijke oppervlak 27. De holte 21 – en ook de holten 22 en 23 – vernauwt zich met

toenemende afstand tot het oorspronkelijke oppervlak 27 en heeft doorsneden parallel aan dit oorspronkelijke oppervlak 27, die bij loodrechte projectie op het oorspronkelijke oppervlak 27 binnen de opening 41 liggen.

Daarna wordt het etsmasker 26 verwijderd. De matrijs 20 met

- 5 matrijsoppervlak 29 is het resultaat, dat getoond wordt in Figuur 2c. Op de matrijs 20 wordt een laag 105 aangebracht, waarin het matrijsoppervlak 29 wordt gerepliceerd. Dit is in Figuur 2d getoond. Vervolgens wordt de matrijs 20 van de laag 105 afgehaald. Het eerste lichaam 110, getoond in Figuur 2e, is nu gereed en is voorzien van een oppervlak 104, dat het negatief is van het matrijsoppervlak 29. Op het eerste lichaam 110 wordt een laag 5 aangebracht,
- 10 waarin het oppervlak 104 wordt gerepliceerd. Dit is in Figuur 2f getoond. Vervolgens wordt het eerste lichaam 110 van de laag 5 afgehaald. Het stempellichaam 5, getoond in Figuur 2g, van stempel 10 is nu gereed en voorzien van een oppervlak 4. Dit oppervlak 4 bevindt zich gedeeltelijk in het afdrukvlak 3.

- In Figuur 3 wordt een tweede werkwijze volgens de uitvinding voor het
- 15 vervaardigen van een tweede stempel 110 in vijf stappen weergegeven. Figuur 3a toont het resultaat van de eerste stap, waarin een etsmasker 26 is aangebracht op een oppervlak 27 van een laag 25. Vervolgens wordt geëtst, waardoor holten 21, 22 en 23, met respectievelijke bodems 31, 32 en 33, en uitsteeksels 24, 28 ontstaan. Het etsen wordt beëindigd bij het bereiken van de diepte D. Deze zijn weergegeven in Figuur 3b. Holte 21 heeft een opening
- 20 41 in het oorspronkelijke oppervlak 27. De holte 21 – en ook de holten 22 en 23 – vernauwt zich met toenemende afstand tot het oorspronkelijke oppervlak 27 en heeft doorsneden parallel aan dit oorspronkelijke oppervlak 27, die bij loodrechte projectie op het oorspronkelijke oppervlak 27 binnen de opening 41 liggen.

Daarna wordt het etsmasker 26 verwijderd. De matrijs 20 met

- 25 matrijsoppervlak 29 is het resultaat, dat getoond wordt in Figuur 3c. Op de matrijs 20 wordt een laag 105 aangebracht, waarin het matrijsoppervlak 29 wordt gerepliceerd. Dit is in Figuur 3d getoond. Vervolgens wordt de matrijs 20 van de laag 105 afgehaald. Het matrijsoppervlak 29 is daarbij in het oppervlak 104 van het stempellichaam 105 gerepliceerd. De tweede stempel 110, getoond in Figuur 3e, is nu gereed en is voorzien van een afdrukvlak
- 30 103, dat het negatief is van de bodems 31, 32 en 33 van de matrijs 20. Het afdrukvlak 103 bevat de oppervlakken van de uitsteeksels 111, 112, 113.

Uitvoeringsvoorbeeld 1

vervaardiging van de matrijs

Een Si (100) plak met een diameter van 4 inch wordt bedekt met een laag Si_3N_4 . Deze laag wordt afgezet via een LPCVD proces met behulp van SiH_2Cl_2 - en NH_3 -gas bij een temperatuur van ongeveer 800 °C. Via spincoaten wordt op deze wafer een dunne laag positieve lichtgevoelige lak aangebracht. Na UV-belichting door een masker en een

5 ontwikkelstap verkrijgt men een lakpatroon op de wafer. Hierna wordt het vrijliggende Si_3N_4 geëetst in een plasma van CHF_3 en O_2 , waarbij de temperatuur onder 100 °C blijft (etssnelheid 1.25 nm/sec). De lichtgevoelige lak wordt in een zuurstofplasma verwijderd. Vervolgens wordt het natuurlijke oxide verwijderd door de wafer in een waterige HF oplossing te dompelen. Het vrijliggende Si wordt in 20 minuten anisotroop geëetst in een $\text{KOH-H}_2\text{O}$

10 oplossing verzadigd met 2-propanol bij een temperatuur van ongeveer 70 °C tot een diepte van ruim 13 μm . Vervolgens wordt de wafer 30 minuten ondergedompeld in een waterige HCl-oplossing. Het natuurlijke SiO_2 wordt van het Si_3N_4 verwijderd door de plak korte tijd te dompelen in een verdunde, waterige HF oplossing. Het Si_3N_4 wordt nu verwijderd door de plak onder te dompelen in geconcentreerd H_3PO_4 bij een temperatuur tussen 125 en 150 °C

15 gedurende anderhalf tot twee uur.

Na spoelen wordt de Si-plak 15-30 minuten in een UV/ozonreactor behandeld. De plak wordt samen met ca. 0.5 ml (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichloorsilaan in een vacuümexsicator gebracht. De exsicator wordt afgepompt tot een druk van ongeveer 0.4 mbar. Na 30 minuten wordt de exsicator belucht en de plak wordt hierna een uur in een

20 voorverwarmde oven gebracht.

maken van een afgietsel van het matrijsoppervlak in een eerste lichaam

Het negatief van de moeder wordt gemaakt uit Sylgard 184 siliconenrubber (Dow Corning). In een polystyreen wegwerphouder wordt 30 gram Sylgard 184 'base' en 3

25 gram Sylgard 184 'curing agent' goed door elkaar geroerd. De hierdoor ingesloten luchtballen worden verwijderd door te ontluichten bij lage druk (~0.5 mbar) gedurende ca. een half uur. De Si-moederplak wordt in een afgesloten perspex mal met een aanspuitopening gebracht. Deze wordt in een vacuumklok gebracht en afgepompt tot ~0.5 mbar. In het vacuüm wordt een trechter gevuld met het Sylgard 184 mengsel op de mal aangesloten. Door de klok te

30 beluchten wordt het Sylgard 184 mengsel in de mal gezogen. De mal wordt nu 16-20 uur in een voorverwarmde oven gezet bij 65 °C. Hierna wordt de mal opengemaakt en wordt het eerste lichaam van de matrijs afgehaald.

vervaardiging van de stempel

Na het coaten van het eerste lichaam door in een vacuümexsicator

(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichloorsilaan neer te slaan wordt het siliconen negatief in een afgesloten perspex mal gebracht. Deze wordt in een vacuüm klok gebracht en

5 afgepompt tot ~0.5 mbar. In het vacuüm wordt een trechter gevuld met vers aangemaakt en ontlucht Sylgard 184 mengsel op de mal aangesloten. Door de klok te beluchten wordt het Sylgard 184 mengsel in de mal gezogen. De mal wordt nu 16-20 uur in een voorverwarmde oven gezet bij 65 °C. Hierna wordt de mal opengemaakt en het geheel van het eerste lichaam en de het stempellichaam wordt eruit genomen. Het stempellichaam wordt vervolgens

10 verwijderd van het eerste lichaam. De zijde van de het stempellichaam, die van het afdrukvlak is afgekeerd, wordt bevestigd op een ondersteunende structuur, zoals een laag van glas. De stempel voorzien van de ondersteunende structuur en kan gebruikt worden in een lithografisch proces, bijvoorbeeld voor microcontactprinting.

15 Uitvoeringsvoorbeeld 2

Op een silicium substraat wordt eerst een laag van ongeveer 5 nm titaan en vervolgens een laag van ongeveer 20 nm goud aangebracht. Het substraat is aan een eerste zijde zo voorzien van een oppervlak van lagen. Een stempel dat vervaardigd is op de wijze beschreven in uitvoeringsvoorbeeld 1 en voorzien is van een afdrukvlak, wordt aan het

20 afdrukvlak in contact gebracht met een $2 \cdot 10^{-3}$ mol/liter oplossing van octadecylthiol in ethanol. Het stempel wordt vervolgens behandeld met een stikstofstroom. Vervolgens wordt het afdrukvlak van het stempel in contact gebracht met het oppervlak van het substraat en er na enige tijd weer van verwijderd. Het substraat wordt vervolgens gedurende 5 tot 10 minuten ondergedompeld in een 1 mol/liter KOH in water, waaraan enig $K_2S_2O_3$, $K_3Fe(CN)_6$

25 en $K_4Fe(CN)_6$ is toegevoegd. Daarna wordt het substraat gespoeld met water en gedroogd. De laag van goud op het substraat is zo gepatroneerd volgens een patroon, dat overeenkomt met het patroon aan het afdrukvlak van de stempel. Het patroon waarvan een bovenaanzicht getoond is in Figuur 4, is zo gevormd.

CONCLUSIES:

07.02.2000

(46)

1. Stempel (10) voor gebruik in een lithografisch proces, welke stempel (10) een stempellichaam (5) met een afdrukvlak (3) bevat, welk stempellichaam (5) een eerste holte (11) met een opening (15) in het afdrukvlak (3) bevat, met het kenmerk dat
de eerste holte (11) zich met toenemende afstand tot het afdrukvlak (3)
5 vernauwt en
doorsneden van de eerste holte (11) parallel aan het afdrukvlak (3) bij
loodrechte projectie op het afdrukvlak (3) binnen de opening (15) liggen.
2. Stempel (10) volgens conclusie 1, met het kenmerk dat
10 de eerste holte (11) in een eerste vlak loodrecht op het afdrukvlak (3) een
driehoekige vorm heeft.
3. Stempel (10) volgens conclusie 1, met het kenmerk dat
in het stempellichaam (5) een tweede holte (12) met een opening (16) in het
15 afdrukvlak (3) aanwezig is,
welke tweede holte (12) doorsneden heeft parallel aan het afdrukvlak (3) en
zich met toenemende afstand tot het afdrukvlak (3) vernauwt, waarbij de doorsneden bij
loodrechte projectie op het afdrukvlak (3) binnen de opening (16) liggen en
welke opening (16) zich bevindt op een afstand van de opening (15) van de
20 eerste holte (11), die kleiner is dan 1 μm .
4. Stempel (10) volgens conclusie 1, met het kenmerk dat
in het stempellichaam (5) een derde holte (13) met een opening (17) in het
afdrukvlak (3) aanwezig is, die
25 doorsneden heeft parallel aan het afdrukvlak (3) en zich met toenemende
afstand tot het afdrukvlak (3) substantieel vernauwt, waarbij de doorsneden bij loodrechte
projectie op het afdrukvlak (3) binnen de opening (17) liggen,
de opening (17) van de derde holte (13) en de opening (15) van de eerste holte
(11) in een eerste richting in het afdrukvlak (3) elk een grootte hebben en

die grootte van de opening (17) van de derde holte (13) ten minste vijf maal zo groot is als de grootte van die opening (15) van de eerste holte (11).

5. Stempel (10) volgens conclusie 4, met het kenmerk dat

5 die grootte van de opening (17) van de derde holte (13) ten minste twintig maal zo groot is als die grootte van de opening (15) van de eerste holte (11).

6. Werkwijze voor het vervaardigen van een stempel (10) voor gebruik in lithografisch proces, welke stempel (10, 110) een stempellichaam (5, 105) met een oppervlak (4, 104) bevat, van welk oppervlak zich een deel in het afdrukvlak (3, 103) bevindt, omvattende de stappen van:

10 het anisotroop etsen van een oppervlak (27) van een matrijs (20) tot een gepatroneerd matrijsoppervlak (29), waarbij in de matrijs (20) een eerste holte (21) ontstaat met een opening (41) in het oorspronkelijke oppervlak (27), welke eerste holte (21) zich met 15 toenemende afstand tot het oorspronkelijke oppervlak (27) vernauwt en doorsneden parallel aan het oorspronkelijke oppervlak (27) heeft, die bij loodrechte projectie op het oorspronkelijke oppervlak (27) binnen de opening (41) liggen, en

het maken van een afgietsel (Eng: to replicate) van het gepatroneerde matrijsoppervlak (29) in een eerste lichaam (105) met een gepatroneerd oppervlak (104).

20

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk dat

van het gepatroneerde oppervlak (104) van het eerste lichaam (105) een afgietsel gemaakt wordt in een tweede lichaam (5) met een gepatroneerd oppervlak (4).

25 8. Werkwijze voor het vervaardigen van een gepatroneerde laag van een eerste materiaal op een oppervlak van een substraat met behulp van een stempel (10) voorzien van een stempellichaam (5) en een afdrukvlak (3), welk stempellichaam een eerste holte (11) bevat met een opening (15) in het afdrukvlak (3),

30 waarin het afdrukvlak (3) van de stempel (10) op het oppervlak van het substraat geplaatst wordt, terwijl zich aan het afdrukvlak (3) het eerste materiaal bevindt, waardoor het oppervlak van het substraat voorzien wordt van de gepatroneerde laag,

met het kenmerk dat een stempel (10) wordt toegepast, waarvan de eerste holte (11) zich met een toenemende afstand tot het afdrukvlak (3) vernauwt en

doorsneden van de eerste holte (11) bij loodrechte projectie op het afdrukvlak
(3) binnen de opening (15) liggen.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk dat
5 het eerste materiaal een organisch materiaal is, dat gekozen is uit de groep van
 elektrisch halfgeleidende en elektrisch geleidende materialen.
10. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk dat
 het eerste materiaal deelneemt in een reactie, die plaats vindt aan het
10 oppervlak van het substraat.
11. Geïntegreerde schakeling voorzien van een eerste gepatroneerde laag, met het
 kenmerk dat
 de eerste gepatroneerde laag vervaardigd is volgens de werkwijze van
15 conclusie 8.

ABSTRACT:

07.02.2000

(46)

The stamp (10) for a lithographic process, such as patterning a surface layer, of the invention has a stamp body (5) with at least a first recess (11) formed therein, which recess defines a first aperture (15) in a printing face (3) of the stamp (10). The first recess (11) narrows with increasing distance to the printing face, while a cross-section of the first

5 recess is within the aperture (15) on perpendicular projection onto the printing face (3) within the aperture (15). The printing face (3) can comprise small (11, 12) and large apertures (13) as well as small surfaces (14) in between of apertures, while it is nevertheless able to produce prints which are accurate representatives of the printing face. Even details of a submicron

10 scale can be printed adequately. The stamp (10) can be manufactured according to a method, which comprises anisotropically etching of a first body to make a mould and replicating the mould into the printing face (3) of the stamp (10).

Fig. 1

1/4

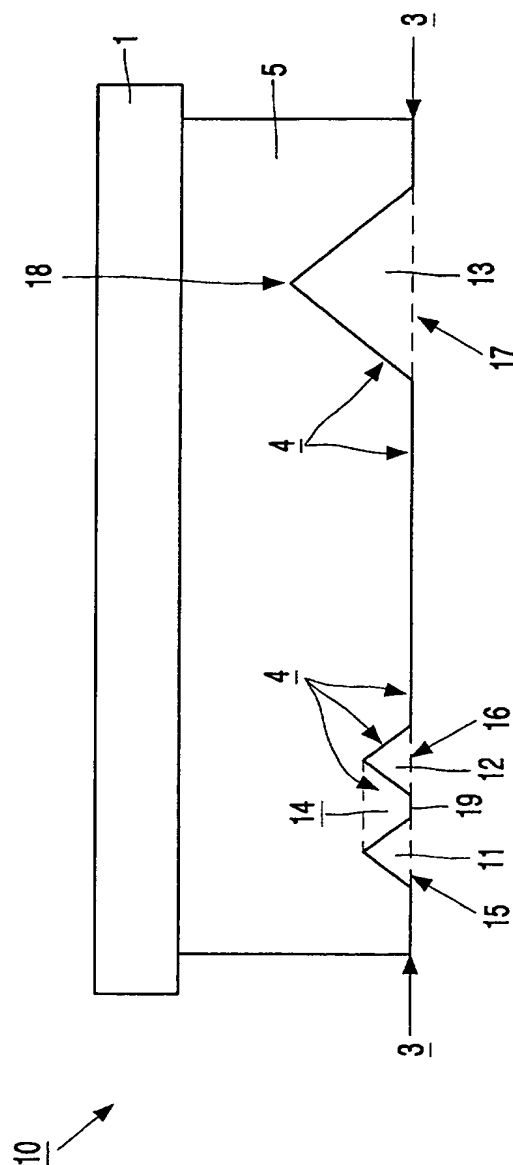


FIG. 1

2/4

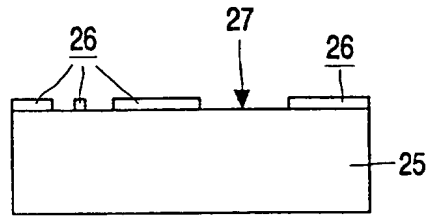


FIG. 2a

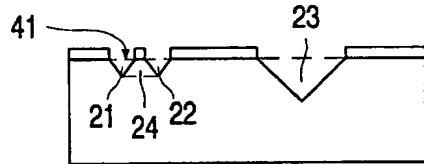


FIG. 2b

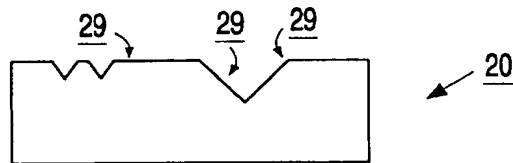


FIG. 2c

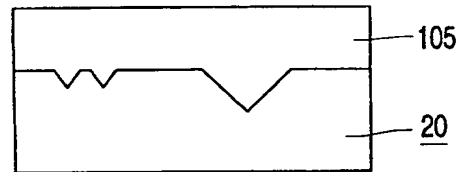


FIG. 2d

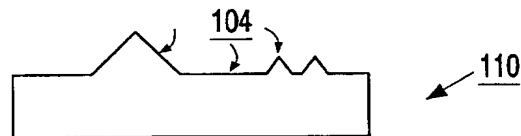


FIG. 2e

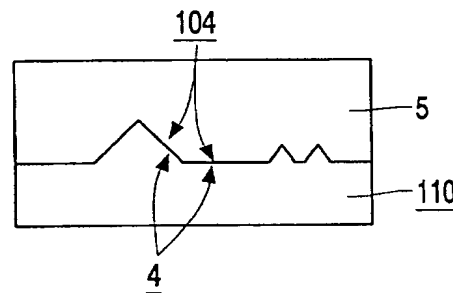


FIG. 2f

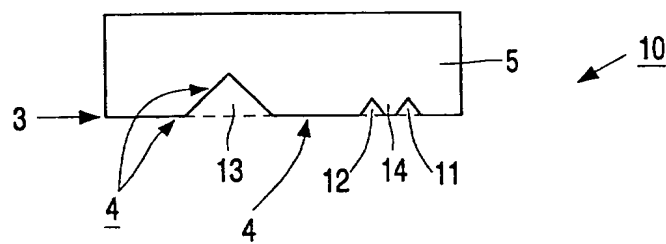


FIG. 2g

3/4

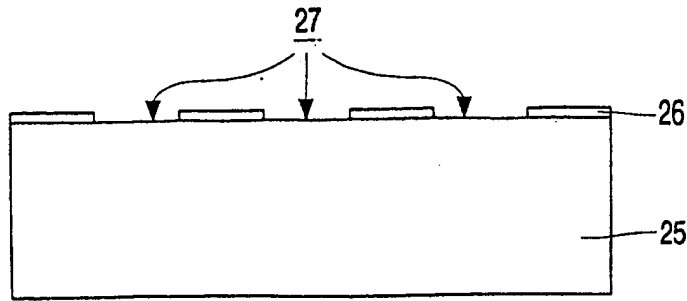


FIG. 3a

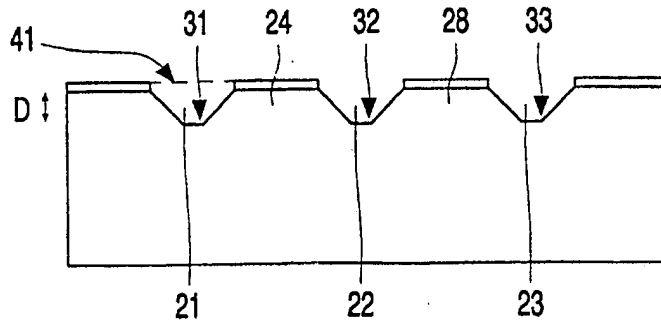


FIG. 3b

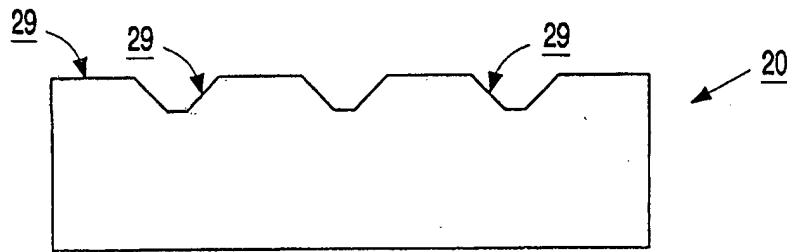


FIG. 3c

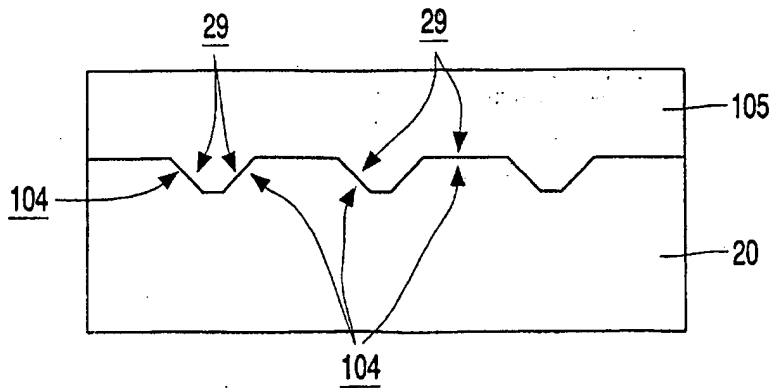


FIG. 3d

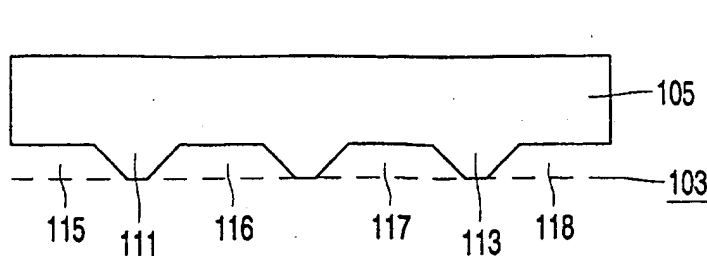


FIG. 3e

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

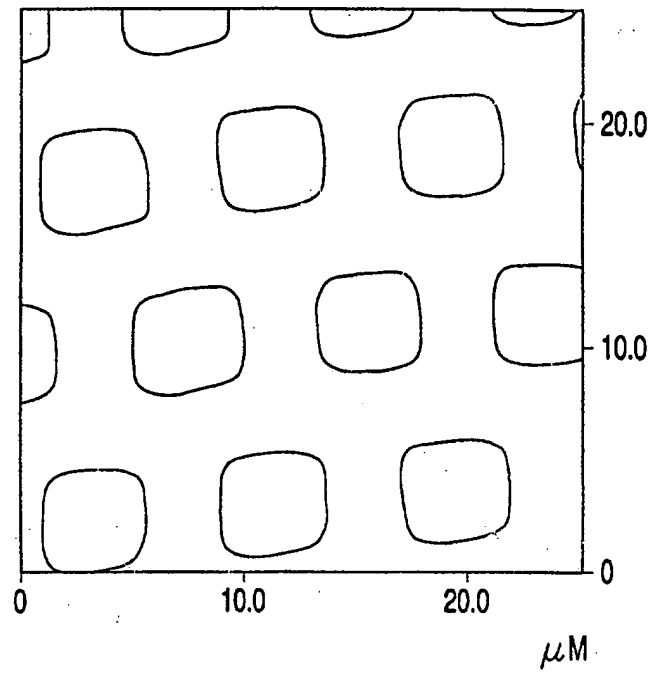


FIG. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)